

POLYESTER AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP6049186
Publication date: 1994-02-22
Inventor: FUJI MICHIAKI; YAO KENJI; IGARASHI MITSUHIKA;
OKAMOTO TANEI; KUSHIMOTO TOSHIHIRO
Applicant: KANEBO LTD
Classification:
- international: C08G63/18; C08G63/181; C08G63/672; C08G63/78;
C08J5/00; G02B1/04; G03F7/004; G03F7/032;
C08G63/00; C08J5/00; G02B1/04; G03F7/004;
G03F7/032; (IPC1-7): C08G63/18; C08G63/672;
C08G63/78; G02B1/04; G03F7/004; G03F7/032
- european:
Application number: JP19920224628 19920730
Priority number(s): JP19920224628 19920730

Report a data error here

Abstract of JP6049186

PURPOSE:To obtain an optical polyester having excellent clarity, heat resistance, and moldability and a low optical anisotropy by copolymerizing an arom. dicarboxylic acid (diester), a specific dihydroxy compd., and a lower aliph. glycol. **CONSTITUTION:**A substantially linear polyester is produced by copolymerizing an arom. dicarboxylic acid or its diester, a dihydroxy compd. of the formula (wherein R1 is 2-4C alkyl; and R2, R3, R4, and R5 are each H or 1-4C alkyl), and a 2-4C glycol. The amt. of the copolymerized dihydroxy compd. is at least 10mol.% of the whole glycol component. The polyester has an intrinsic viscosity (in a solvent composed of 60wt.% phenol and 40wt.% 1,1,2,2-tetrachloroethane, at 20 deg.C) of 0.3 or higher and is esp. suitable as the material of an optical instrument.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2843215号

(45) 発行日 平成11年(1999) 1 月 6 日

(24) 登録日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 63/181

C 0 8 G 63/181

63/672

63/672

C 0 8 J 5/00

CFD

C 0 8 J 5/00

CFD

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

// C 0 8 L 67:02

請求項の数10(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-224628

(22) 出願日 平成4年(1992) 7 月30日

(65) 公開番号 特開平6-49186

(43) 公開日 平成6年(1994) 2 月22日

審査請求日 平成8年(1996) 8 月14日

(73) 特許権者 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 藤 通昭

大阪府豊中市東豊中町5丁目2番地103-105

(72) 発明者 八百 健二

大阪市都島区友淵町1丁目6番地7-305

(72) 発明者 五十嵐 光永

大阪市都島区友淵町1丁目6番地4-101

(72) 発明者 岡本 種男

大阪市東淀川区上新庄2丁目15番24号

(72) 発明者 久志本 俊弘

大阪市城東区今福南4丁目6番地17-305

最終頁に続く

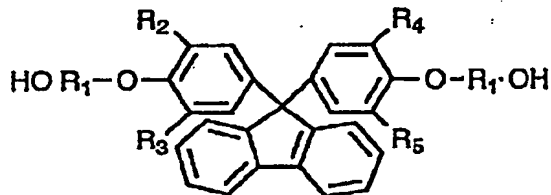
(54) 【発明の名称】 ポリエステル重合体およびその成形体並びに成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸またはそのジエステ*

*ル誘導体と一般式(1)

【化1】



(1)

(R₁ は炭素数2から4のアルキル基、R₂、R₃、R₄、及びR₅は独立に水素または炭素数1から4のアルキル基)で示されるジヒドロキシ化合物と、炭素原子数が2から4の脂肪族グリコールからなる光学材料用ポリエステル重合体。

【請求項2】 一般式(1)で示されるジヒドロキシ化

合物が、樹脂中の全グリコール成分の10モル%以上である請求項1記載の光学材料用ポリエステル重合体。

【請求項3】 極限粘度(フェノール60重量%、1,1,2,2-テトラクロロエタン40重量%の混合溶液中、20℃で測定)が0.3以上であることを特徴とする請求項1または2記載の光学材料用ポリエステル重

合体。

【請求項4】 芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光学材料用ポリエステル重合体。

【請求項5】 一般式(1)で示されるジヒドロキシ化合物が9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光学材料用ポリエステル重合体。

【請求項6】 脂肪族グリコールがエチレングリコールであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光学材料用ポリエステル重合体。

【請求項7】 一般式(1)で示されるジヒドロキシ化合物と炭素原子数2～4の脂肪族グリコールの樹脂中のモル比が10:90ないし95:5であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光学材料用ポリエステル重合体。

【請求項8】 請求項1記載のポリエステル重合体からなる光学用成形体。

【請求項9】 請求項1記載のポリエステル重合体からなる光ディスク基板。

【請求項10】 請求項1記載のポリエステル重合体を射出成形することを特徴とする光学用成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエステル共重合体に関し、詳しくは、透明性、耐熱性に優れ、光学的異方性が小さく、成形性が優れているので、特に光学機器用の材料として好適に用いる事のできるポリエステル共重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、光学材料へのプラスチックの応用は盛んに行われている。ポリメチルメタクリレート(以下、PMMA)やポリカーボネート(以下、PC)はレンズとして実用化され数多く市販されている。PCは自動車の透明部品の軽量化を狙って用いられる事が多くなっている。光記録の分野では、レーザー光を用いて音声、画像、文字等の情報を記録、再生する光ディスクが急速に開発、販売されている。その基盤材料にはPMM A、PCをはじめ非晶性ポリオレフィン(以下、AP

O)等が使用されている。

【0003】光学材料には、透明性、耐熱性に優れ、光学的異方性が小さいことが要求されている。PMMAは透明性に優れ光学的異方性も小さいが吸湿性が高く、成形品にしたときに、反り等の変形を起こし易いという欠点を持ち、耐熱性も十分ではない。PCは耐熱性が高く、透明性に優れているが、成形性が悪く、光学的異方性が高い。APOは光学的異方性が小さく、耐熱性、寸法安定性にすぐれるが、成形性が満足とはいえず、また

高価である。

【0004】ポリエステル共重合体も光学用途の材料として、提案されている(特開昭57-20864号公報、特開平2-98845号公報、特開平2-38428号公報)。しかしながら、これらの樹脂は耐熱性が不足していたり、光学的特性が不十分であったりして必ずしも満足できる物ではない。

【0005】また特開平3-168211号公報では9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとテレフタル酸、イソフタル酸からなるポリエステルが種々提案されている。これら材料のガラス転移点は十分高く、フィルムを延伸評価した際の光学的異方性も小さいと報告されている。しかし射出成形された基板の成形品の応力歪や分子配向による光学的な異方性が大きくなる問題があり、これらを小さくするには、樹脂の流動性を良くし、高温の樹脂温度及び、高温の金型温度条件で射出成形を行わなければならない、ポリマーの分解、着色や成形品のひけ等の問題があり、必ずしも満足できるものではない。

【0006】特公平4-22931号公報では、酸成分に芳香族ジカルボン酸に加えて、脂肪族ジカルボン酸を加え、樹脂の機械的特性を改善しフィルム化を行っている。ただし光学材料として利用するという試みの記述は記載されていない。

【0007】同様に特開平3-73902号公報でも酸成分に脂肪族ジカルボン酸を配合し、機械的特性を改良している。キャストして成形したフィルムの光学的異方性(複屈折率)の記載はあるが、射出成形した場合の記載がなく、未だ成形が十分であるとはいえない。

【0008】また、前述の特公平4-22931号公報、特開平3-73902号公報の両ポリエステル材料は、フェノール性の水酸基とカルボキシル基とが直接結合しているので高温、加湿条件下では加水分解を起こし易く、耐湿性が十分であるとはいえない。

【0009】

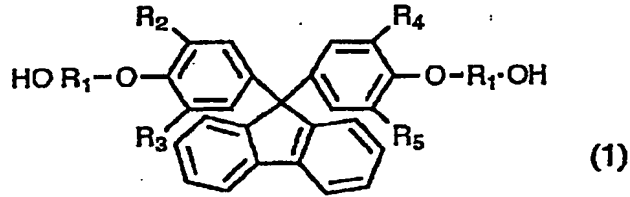
【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の課題は、透明性に優れ、耐熱性があり、光学的異方性が小さく、成形性、寸法安定性に優れたポリエステル重合体を提供する事にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のポリエステル重合体が、透明で、耐熱性があり、さらに光学的異方性が小さく、成形性、寸法安定性に優れている事を見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体と一般式(1)

【化2】

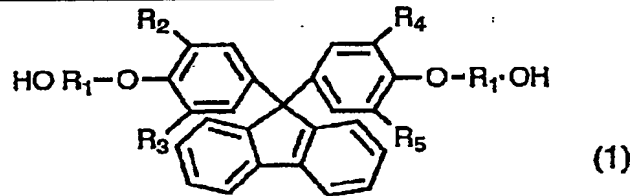


(R_1 は炭素数2から4のアルキル基、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は独立に水素または炭素数1から4のアルキル基)で示されるジヒドロキシ化合物と炭素原子数が2から4の脂肪族グリコールからなる光学材料用ポリエステル重合体、一般式(1)で示されるジヒドロキシ化合物が、樹脂中の全グリコール成分の10モル%以上である該光学材料用ポリエステル重合体、および極限粘度(フェノール60重量%、1, 1, 2, 2, -テトラクロロエタン40重量%の混合溶液中、20℃で測定)が*

* 0.3以上である該光学材料用ポリエステル重合体を提供するものである。また、本発明は該ポリエステル重合体からなる光学用成形体、および射出成形による該光学用成形体の製造方法を提供するものである。

【0012】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の光学材料用ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体と一般式(1)

【化3】



(R_1 は炭素数2から4のアルキル基、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は独立に水素または炭素数1から4のアルキル基)で示されるジヒドロキシ化合物と炭素原子数が2から4の脂肪族グリコールからなる光学材料用ポリエステル重合体である。

【0013】前記ポリエステルの一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物が少ないと、光ディスクが熱により変形しやすくなり、耐熱性が不十分であり、光学的異方性も大きくなるため、10モル%以上であることが好ましい。

【0014】また、本発明のポリエステル重合体は、フェノール60重量%、1, 1, 2, 2, -テトラクロロエタン40重量%の混合溶液中、20℃で測定した極限粘度が0.3以上であることが好ましく、更に好ましくは0.4~0.8である。0.3以上では、成形時の機械的強度に優れ、0.8以下では、成形時の分子配向が少なく、成形品の流動性が良いからである。

【0015】本発明において、芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられるが、特にテレフタル酸が好ましい。

【0016】本発明において、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物は、9, 9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレン、9, 9-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-フルオレン、9, 9-ビス-(4-ヒドロキシブトキシフェニル)-フルオレン等があるが、特に9, 9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンが好ましい。

【0017】9, 9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンは、例えば、9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンにエチレンオキサイド(以下、EO)を付加して得られる。この際、フェノールの両水酸基にエチレンオキサイドが1分子ずつ付加した2EO付加体(9, 9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレン)の他に、さらに数分子過剰に付加した、3EO付加体、4EO付加体等の不純物が含まれる事がある。3EO、4EOなどの不純物が多くなると、ポリエステル重合体の耐熱性を低下させる事になる。このときの2EO付加体の純度は85%以上有れば良いが、好ましくは95%以上である。

【0018】9, 9-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-フルオレン、9, 9-ビス-(4-ヒドロキシブトキシフェニル)-フルオレンは、例えば、9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンに各々、3-クロロプロパン-1-オール、4-クロロプロパン-1-オールをアルカリ性条件下で反応させれば得られる。この際の純度も、85%以上で有れば良く、好ましくは95%以上である。

【0019】本発明において、脂肪族グリコールは、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオールが挙げられるが、中でもエチレングリコール、1, 4-ブタンジオールが好ましく、特にエチレングリコールが好ましい。

【0020】本発明の芳香族ジカルボン酸またはそのジ

エステル誘導体と一般式(1)で示されるジヒドロキシ化合物と炭素原子数が2から4の脂肪族グリコールからなるポリエステル共重合体は、例えば、エステル交換法、直接重合法等の熔融重合法、溶液重合法、界面重合法等の公知の方法から適宜の方法を選択して製造できる。またその際の重合触媒等の反応条件についても従来通りで良く、公知の方法を用いる事ができる。

【0021】ところで溶液重合、界面重合等では、一般に酸成分の活性種として酸クロライドを用いたり、溶媒としてメチレンクロライド、クロロホルム等が使用される。光ディスクや光磁気ディスクとしてポリエステル共重合体を使用する際は反射膜や記録膜等の金属薄膜を基板上に蒸着、スパッタリング等の方法で、固着するが、基板内に残留塩素分があると、反射膜、記録膜を腐食し、光ディスクや光磁気ディスクの寿命や信頼性を低下させるので、十分な、洗浄、ろ過等の残留する塩素を除去する工程が必要となる。重合方法としては塩素が混入しないエステル交換法の方が好ましい。

【0022】エステル交換法で本発明のポリエステル共重合体を製造するには、一般式(1)で表されるジヒドロキシ成分は樹脂中のグリコール成分の10から95モル%であることが好ましい。これが、95モル%より多い場合は、熔融重合反応が進まなかったり、十分な重合度に達しにくいことがあるため、溶液重合法または界面重合法で製造するのが好ましい。

【0023】本発明の光学材料用ポリエステル共重合体から光学材料を成形する場合には、原料の投入工程を始め、重合反応、共重合体を冷媒中に押し出してベレット状またはシート状にする工程では塵埃等が入り込まないように留意して行う事が望まれる。このクリーン度は、通常コンパクトディスク用の場合には1000以下であり、更に高度な情報記録用の場合には100以下である。

【0024】光ディスク基板の成形には通常射出圧縮成形機がよく適合し、成形条件では、特に金型表面温度と樹脂温度が重要である。ジヒドロキシ成分の組成及び重合度などにより一概に規定できないが、金型表面温度は50℃以上160℃以下が好ましく、また、この時の樹脂温度は250℃以上350℃以下となるようにするのが良い。金型表面温度が250℃以下の場合には、樹脂の流動性と転写性が共に悪く、射出成形時に応力歪が残って、複屈折率が大きくなる傾向があり、また、成形サイクルも延びるので経済的でない。金型温度が160℃を超える場合には転写性は良いが、離型時に変形し易い。また、樹脂温度が350℃を超える場合は樹脂の分解が起こり易く、成形品の強度低下、着色の原因となるので好ましくない。

【0025】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明の光学材料用は、透明性、耐熱性が良く、成形性、寸法安定性、耐薬

品性に優れた光学材料を提供でき、産業的に有用なものである。更に、この材料からなる光ディスク基板は、光学的異方性が小さく産業的に有用なものである。

【0026】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例における共重合体の極限粘度、ガラス転移温度、複屈折率、全光線透過率、転写性評価は以下に示す方法で測定した。

【0027】(1) 極限粘度

フェノール60重量%、1, 1, 2, 2, -テトラクロロエタン40重量%の混合溶液50mlに共重合体0.15~0.5gを80℃で溶解後、20℃で粘度を測定し決定した。

【0028】(2) ガラス転移温度

示差走査熱量計(理学電気DSC-8230)に試料約10mgを用いて、10℃/minの昇温速度で加熱して測定した。JIS K 7121-1997で定義されている様にして、ガラス転移温度 T_{mg} 、補外ガラス転移温度終了温度 T_{eg} を求めた。

【0029】(3) 複屈折率

カールツアイス社性偏光顕微鏡にて、セラルモン、ベレック、ブレスケラー式コンベンセーターを装着し、546nmの単色光で測定した。

【0030】(3-1) フィルムでの評価

樹脂を260~300℃で熔融、押し出し成形で、直径30mm、厚さ1mmの円盤状の試験片を作製し、さらにその成形試験片を160~240℃でプレス成形し、厚み80~150μmのフィルムを得た。得られたフィルムを4×40mmの短冊状に切り出し、測定試験片を得た。補外ガラス転移終了温度 $T_{eg}+1℃$ の温度で測定試験片を10%/secで40%延伸後、急冷し、延伸フィルムを得た。これらのフィルムの複屈折率を測定した。

【0031】(3-2) ディスクでの評価

射出圧縮成形機にて成形した厚さ1.2mm、直径120mmのディスクの中心から半径方向50mmの位置のレターデーションを測定した。

【0032】(4) 全光線透過率

ディスク基盤サンプルを用い自記分光光度計(日立U-3400)にて波長400~900nm範囲で測定し、その平均値を示した。

【0033】(5) 転写性評価

射出圧縮成形機にて成形した厚さ1.0mm、80mmφのディスク板(片面は鏡面、片面はグルーブ溝(間隔1.4μm、深さ0.09μm、幅0.5μmのスパイラル))の溝形状を顕微鏡により評価した。

【0034】以下実施例中の「部」は重量部を意味する。

実施例1

テレフタル酸ジメチル 38部、9, 9-ビス-(4-

ヒドロキシエトキシフェニル) -フルオレン 35部、エチレングリコール 27部を原料とし、触媒として、酢酸カルシウム 0.042部を用い、これらを反応槽に投入し、攪拌しながら常法に従って190℃から230℃に徐々に加熱してエステル交換反応を行った。所定量のメタノールを系外へ抜き出した後、重合触媒である酸化ゲルマニウム 0.012部と、着色を防止するため、リン酸トリメチル 0.033部を投入して、昇温と減圧を徐々に行い、発生するエチレングリコールを抜きながら、加熱槽温度を280℃、真空度を1 Torr以下に到達させる。この条件を維持し、粘度の上昇を待ち、攪拌機にかかるトルクが所定の値に達した時点で、反応を終了し、反応物を水中に押し出してペレットを得た。

【0035】この共重合体の極限粘度は0.55でガラス転移温度は124℃であった。樹脂を290℃で熔融成形して、円盤上のサンプルを得た後、220℃でプレスし、厚さ120μmのフィルムを得た。136℃で延伸を行うと複屈折率は 41×10^{-4} であった。また、金型温度70℃、樹脂温度280℃で射出成形して得られたディスクのレターデーションは13nm、全光線透過率は90%であった。

【0036】実施例2

原料組成をテレフタル酸ジメチル 26部、9,9-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル) -フルオレン 56部、エチレングリコール 18部とし、酢酸カルシウムを0.028部、酸化ゲルマニウム 0.009部、リン酸トリメチル 0.022部に変えた他は同様に工程を進行させて、ペレットを得た。

【0037】この共重合体の極限粘度は0.43でガラス転移温度は150℃であった。樹脂を290℃で熔融成形して、円盤上のサンプルを得た後、250℃でプレ

スし、厚さ130μmのフィルムを得た。161℃で延伸を行うと複屈折率は 12×10^{-4} であった。また、金型温度100℃、樹脂温度310℃で射出成形して得られたディスクのレターデーションは8nm、全光線透過率は90%であった。

【0038】実施例3～6、比較例1

原料組成比を変えた他は実施例1と同様にしてペレットを得た後、樹脂を260～310℃で熔融成形して、円盤上のサンプルを得た後、220～250℃でプレスし、厚さ100～130μmのフィルムを得た。また、金型温度70～110℃、樹脂温度260～310℃で射出成形してディスクを得た。結果は表1に示す。

【0039】比較例2

市販の光ディスク用グレードのポリカーボネート樹脂を300℃で熔融成形して、円盤上のサンプルを得た後、240℃でプレスし、厚さ120μmのフィルムを得た。148℃で延伸を行うと複屈折率は 168×10^{-4} であった。また、金型温度100℃、樹脂温度310℃で射出成形して得られたディスクのレターデーションは30nm、全光線透過率は90%であった。

【0040】表1から明かな様に、比較例1は耐熱性が低く、結晶性があり、成形性、熱安定性、透明性に悪影響を与えるので、光学材料としては好ましくない。比較例2では、一般に用いられているポリカーボネート樹脂だが光学異方性が大きく成形性に問題があることがある。

【0041】以上の事から、本発明の光学材料用は、透明性、耐熱性が良く、成形性、寸法安定性、耐薬品性に優れており、光学的異方性が小さく、優れた光学材料であることが判る。

【0042】

【表1】

10

20

30

	組成（重量部）			ヒドロキシ化合物中の(1)の含有量 モル%	極限粘度	ガラス転移温度		複屈折率 延伸フィルム	波長のレカレーション nm	全光線透過率	転写性	総合評価
	テレフタル酸ジメチル	ヒポキシ化合物										
		(1)	(2)									
実 施 例	1	38	35	27	0.55	124	135	41×10^{-4}	13	90	○	○
	2	26	56	18	0.43	150	160	12×10^{-4}	9	90	○	○
	3	46	21	33	0.51	101	105	78×10^{-4}	15	90	○	○
	4	28	52	20	0.41	146	157	20×10^{-4}	10	90	○	○
	5	33	44	23	0.56	137	148	28×10^{-4}	12	90	○	○
	6	35	40	25	0.55	130	140	35×10^{-4}	12	90	○	○
比 較 例	1	76	0	24	0.60	76	80	(A)	>100	90	△	×
	2	ポリカーボネート樹脂			0.37	144	148	168×10^{-4}	35	90	○	×

○ かなり良い △ 良い × 悪い
(1) 9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレン
(2) エチレンジグリコール
(A) 結晶性のため評価不可

(56)参考文献 特開 平3-73902 (JP, A)
特開 平3-281524 (JP, A)
特開 昭63-152622 (JP, A)
特開 昭57-192432 (JP, A)
特公 平4-22931 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁸, DB名)
C08G 63/12 - 63/676